

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-282975

(43)公開日 平成7年(1995)10月27日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/04

33/10

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-75863

(22)出願日 平成6年(1994)4月14日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岩永 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 原 慎太郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 坂上 恵

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

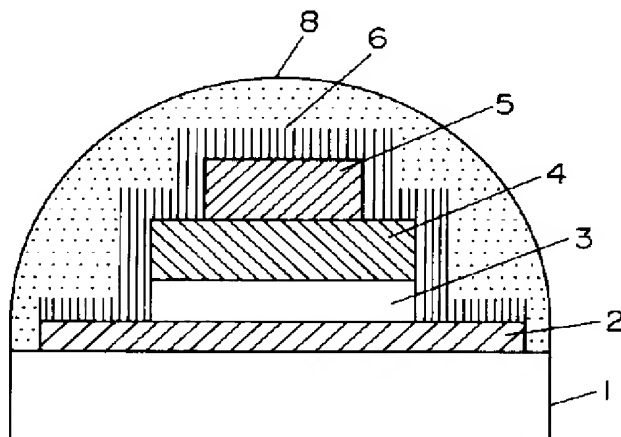
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 有機EL素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 大気中のガスや水分等の悪影響から発光強度の低下といった発光輝度特性の特性劣化を改善した有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 透明性を有するガラス基板1の上に設けられた陽電極2と、陽電極2の上に設けられた有機物質ホール輸送層3と、有機物質ホール輸送層3の上に設けられた有機物質発光層4と、有機物質発光層4の上に設けられた陰電極5と、その陰電極5を覆うように封止層6を備え、陽電極2の周辺側の部分と封止層6を覆うように防湿性を有する熱可塑性高分子膜8を施した有機EL素子、またデ IPPにて防湿膜を形成する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明性を有する基板と、前記基板の上に設けられた陽電極と、前記陽電極の上に設けられた有機物質発光層と、前記有機物質発光層の上に設けられた陰電極と、その陰電極を覆う封止層を備え、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜を施した事を特徴とする有機EL素子。

【請求項2】透明性を有する基板と、前記基板の上に設けられた陽電極と、前記陽電極の上に設けられた有機物質ホール輸送層と、前記有機物質ホール輸送層の上に設けられた有機物質発光層と、前記有機物質発光層の上に設けられた陰電極と、その陰電極を覆う封止層を備え、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜を施した事を特徴とする有機EL素子。

【請求項3】熱可塑性高分子膜が、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンの中から一種以上選ばれたものである事を特徴とする請求項1又は2記載の有機EL素子。

【請求項4】透明性を有する基板の上に陽電極を形成し、前記陽電極の上に有機物質発光層を形成し、前記有機物質発光層の上に陰電極を形成し、前記陽電極、有機物質発光層、陰電極の周辺側の部分をそれぞれ覆う封止層を形成し、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜をデ IPPにより形成する事を特徴とした有機EL素子の製造方法。

【請求項5】透明性を有する基板の上に陽電極を形成し、前記陽電極の上に有機物質ホール輸送層を形成し、前記有機物質ホール輸送層の上に有機物質発光層を形成し、前記有機物質発光層の上に陰電極を形成し、前記陽電極、有機物質ホール輸送層、有機物質発光層、陰電極の周辺側の部分をそれぞれ覆う封止層を形成し、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜をデ IPPにより形成する事を特徴とした有機EL素子の製造方法。

【請求項6】熱可塑性高分子膜が、デ IPPにより1 μ m以上の膜厚に成るように形成する事を特徴とした請求項4又は5記載の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶表示用ディスプレイのディスプレイ表示、光通信の光源等に用いられる有機EL素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子（以下EL素子という）とは、固体性物質の電界発光現象を利用した発光デバイスである。

【0003】現在、無機系材料を発光体として用いた無機EL素子が実用化され液晶ディスプレイや、フラットディスプレイ等に応用されている。しかし無機EL素子

は素子を発光させるために高電圧（ $\sim 200V$ ）が必要であること、また大型になると鮮明な発光が得られにくく、さらにカラー化が複雑になる等の欠点があった。

【0004】一方、有機系材料を用いたEL素子に関する研究も多く行われている。特に有機EL素子は陰極／電子注入輸送層／発光層／正孔注入輸送層／陽極、陽極／発光層／陰極等の構成のものが開発されている。これらは低電圧を印加するだけで発光し高輝度高効率の特性が得られ、大型化さらに多色表示が可能であるなど優れた特性を有しており各所で発光材料、電子注入輸送層、電極材料等の研究が盛んに行われている。しかしこれらの課題は特性の経時劣化が著しい事であった。その劣化要因として有機EL素子には有機化合物のホール輸送層や発光層の構成層の厚みが数 μ mレベルの薄膜厚みであることから大気中のガスや水分が発光強度の劣化をもたらす事が知られている。その対策として封止膜を、さらには耐湿性を有する光硬化性樹脂層を形成させる事が特開平5-182759にて知られている。これによれば、有機EL素子の耐湿性を目的に、ガラス基板上に透明電極および背面電極によって挟持された有機物EL層を積層した後、これら素子を覆うようにSiO₂膜を成膜し、その上部に耐湿性を有する光硬化性樹脂を用い紫外線の照射加熱によって防湿層を形成することであった。その従来例の断面構造のものが図3に示されている。つまり、図3における構造のものでは、透明性を有するガラス基板1の上に、陽電極2、有機物質ホール輸送層3、有機物質発光層4、陰電極5、を順次形成した後、これらの素子を覆うようにSiO₂を用い封止層6を形成し、この封止層6の上に光硬化性樹脂層7を施したものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、図3に示した構造のものでは、封止層の形成はSiO₂材料を用いスパッタ法にて封止膜を形成するため小さなピンホールが多数有り完全に大気中のガスや水分を防止するには数mm程度の厚みが必要で生産性に劣る。さらに光硬化性樹脂層を形成する場合、紫外線を照射し樹脂硬化の過程において熱が発生し有機材料が変質し特性劣化の要因と成ることが少なくなかった。そこで本発明者らは上記の問題点を考慮し解決すべく鋭意研究をかさねたもので、有機材料に悪影響を与えず防湿効果が優れ製造時の歩留向上、生産性コスト削減を大幅に改善することが出来る有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子は、上記目標を達成するために、透明性を有する基板と、前記基板の上に設けられた陽電極と、前記陽電極の上に設けられた有機物質発光層と、前記有機物質発光層の上に設けられた陰電極と、その陰電極を覆う封止層を

備え、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜を施こした事の特徴としている。

【0007】また透明性を有する基板と、前記基板の上に設けられた陽電極と、前記陽電極の上に設けられた有機物質ホール輸送層と、前記有機物質ホール輸送層の上に設けられた有機物質発光層と、前記有機物質発光層の上に設けられた陰電極と、その陰電極を覆うように封止層を備え、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜を施こした事の特徴とする有機EL素子。そしてこの熱可塑性高分子膜が、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンの中から一種以上選ばれたものである事の特徴としている。

【0008】また本発明の有機EL素子の製造方法は、透明性を有する基板の上に陽電極を形成し、前記陽電極の上に有機物質発光層を形成し、前記有機物質発光層の上に陰電極を形成し、前記陽電極、有機物質発光層、陰電極の周辺側の部分をそれぞれ覆う封止層を形成し、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜をデ IPP により形成する。そしてこの熱可塑性高分子膜が、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンの中から一種以上選ばれたもので1 μ m以上の膜厚に成るように形成する事の特徴としている。

【0009】また透明性を有する基板の上に陽電極を形成し、前記陽電極の上に有機物質ホール輸送層を形成し、前記有機物質ホール輸送層の上に有機物質発光層を形成し、前記有機物質発光層の上に陰電極を形成し、前記陽電極、有機物質ホール輸送層、有機物質発光層、陰電極の周辺側の部分をそれぞれ覆うように封止層を形成し、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜をデ IPP により形成する。そしてこの熱可塑性高分子膜が、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンの中から一種以上選ばれたもので1 μ m以上の膜厚に成るように形成する事の特徴としている。

【0010】

【作用】本発明の有機EL素子では防湿性を有する熱可塑性高分子膜を施こしているから、大気中のガスや水分を防止することができる。さらに熱可塑性高分子膜の形成方法もデ IPP で簡単に成膜することができる。

【0011】したがって従来のように、防湿性樹脂の硬化時の加熱過程が不要となるため、有機材料の変質も無く、有機EL素子に損傷を与えることもない。

【0012】

【実施例】

(実施例1) 以下に本発明の具体的実施例について、図面を参照しながら詳細に説明する。尚、本発明は実施例に限定されるものではない、図1は本発明の一実施例の

有機EL素子の代表的な構造を示す断面図である。

【0013】図1に於いて、1は透明性を有するガラス基板、2はガラス基板1の上に設けられたITO(InO₂・SnO₂合成膜)の透明電極から成る陽電極、3は陽電極2の上に設けられた、トリアゾール誘導体の化合物から成る有機物質ホール輸送層、4は有機物質ホール輸送層3の上に設けられたベンゾチアゾール系化合物から成る有機物質発光層、5は有機物質発光層4の上に設けられた仕事関数の小さな、MgAg合金金属より成る陰電極、6は陽電極2、有機物質ホール輸送層3、有機物質発光層4、陰電極5の上に、各構成層の酸化防止や耐薬品性の向上を目的に施こされた封止層であってSiO膜より成る。8は陽電極2、の周辺側の部分と、封止層6を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜であってポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等より成る。

【0014】また図1の実施例では透明性を有するガラス基板1を用いたが透明性の有る樹脂等の基板でも良い。また陽電極2としてITOを用いたがSnO₂・Sb合成膜、ZnO₂・Al合成膜等の透明電極であれば同様の効果は得られる。また有機物質ホール輸送層3および有機物質発光層4のようなホール輸送層/発光層の2層型構造に付いて述べたがホール輸送層/発光層/電子輸送層の3層型構造等であっても良い、すなわち発光層が有機物質より成るものであれば効果が得られる。また有機物質ホール輸送層3としてトリアゾール誘導体を用いたが従来から慣用されているホール輸送材料、発光材料のものの中から選択して用いることができる。

【0015】また実施例1は陽電極2の周辺側の部分と、封止層6を覆うように熱可塑性高分子膜8を形成するが透明性を有するガラス基板1の周辺側からでも効果が得られる。本発明の熱可塑性高分子膜8は大気中のガス、水分等の外部からの悪影響を防止するもので膜の厚みは厚いほど効果はあるが製造時の歩留、生産性、価格等を考慮した場合5 μ mから30 μ m前後が最適で1 μ m以下では効果が乏しくなる。また熱可塑性高分子膜を形成する過程において高分子材料の溶液を用いるので、小さなピンホールのある封止層の内部に浸透し密着性を高め防湿性も良くなる。尚、厚みの測定はEL素子を注型用樹脂でモールドし、その後、試料を切断し最少厚みを顕微鏡にて測定した。また本発明の実施例1は単品のEL素子について述べたが複数連品さらには大型品においても効果は得られる。

【0016】次に本発明の製造方法について図1を参照しながら詳細に説明する。透明性を有するガラス基板1として市販のITO(InO₂・SnO₂合成膜)付き透明ガラス基板1(日本板硝子製、P110E-H-PX、寸法44mmX12mmX1.5mm)を用いガラス基板1上に陽極パターン電極を設けるためITO面を王水によりエッチングし、陽電極2を形成した。次に洗

剤(ユーアイ化成、ホワイト7-L)で1時間超音波洗浄、続いてイオン交換水で1時間超音波洗浄、続いてアセトンで30分超音波洗浄、続いてエタノールで1時間超音波洗浄、続いて沸騰エタノール中に5分間浸漬後、自然乾燥を行った。

【0017】次に洗浄済みガラス基板1を抵抗加熱式真空蒸着装置内にセットし、チャンバー内を 1×10^{-6} Torr以下の真空度まで減圧した後、有機化合物のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着源とし蒸着速度3Å/毎秒のスピードで約500Åの厚みに蒸着し有機物質ホール輸送層3を形成した。次にホール輸送層3の上に有機化合物のトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを蒸着源とし蒸着速度2Å/毎秒のスピードで約500Åの厚みのトリスアルミニウム有機物質発光層4を形成した。続いて有機物質発光層4の上にMgおよびAg金属を蒸着源としMgとAgの成分比率は10対1とし蒸着速度5Å/毎秒のスピードで抵抗加熱真空蒸着により共蒸着を行い約2500Åの厚みのMgAg合金膜を形成し陰電極5とした。続いて陽電極2、有機物質ホール輸送層3、有機物質発光層4、陰電極5の周辺側の部分を覆うようにSiO₂を蒸着源とし蒸着速度5Å/毎秒のスピードで約5000Åの厚みの封止層6を形成した。

【0018】次にこの素子を抵抗加熱式真空蒸着装置のチャンバー内より取り出し、防湿性を有する熱可塑性高分子材料として、ポリカーボネート15重量部を四塩化炭素100重量部に溶かした溶液にデップし15cm/毎秒のスピードで引き上げ、その後、自然乾燥で四塩化炭素を蒸発させ熱可塑性高分子膜8を形成した。このときのポリカーボネート膜の厚みは約20μmであった。尚、防湿性を有する熱可塑性高分子膜8の形成法として注型、塗布、スプレー、等でも良いがピンホールが無く膜の厚みも熱可塑性高分子溶液の濃度と引き上げ速度で制御が可能で密着性が良く均質性に富み有機EL素子に損傷を与えず生産性に優れ最も簡単で安定な方法はデップでの形成であった。こうして得られた有機EL素子にあって、ITOの陽電極2とMgAg合金の陰電極5の間にケンウッド製直流電圧計を用い電圧10Vを印加したところ、各試料とも緑色の発光が得られた。尚、発光輝度の測定として東京光学製輝度計を用い測定を行った。この素子を大気中に放置し発光輝度特性の経時変化を調べた。

【0019】その結果を図2に示す。図2は本発明の一実施例の放置試験における発光輝度特性の経時変化を示す特性図である。図において縦軸は発光輝度特性値、横軸は大気中における放置日数である。(a)は膜厚20μmの場合の特性で発光面の初期発光輝度は 1260 cd/m^2 で100日後の減衰率は3.5%と非常に安定している。

【0020】次に熱可塑性高分子膜8の膜厚の効果を調べる為、ITOの陽電極2から封止層6の形成までは前記と同様な手順で行い、熱可塑性高分子膜8の形成はデップの引き上げスピードを5~20cm/毎秒に変化させ膜厚み約0.8μm、1μm、5μm、30μmの試料を作製し発光輝度特性の経時変化を調べた。

【0021】その結果を図2の(b)から(e)に示す。(b)は膜厚30μmの場合の特性で発光面の初期発光輝度は 1210 cd/m^2 で100日後の減衰率も4.8%と非常に安定している。(c)は膜厚5μmの場合の特性で発光面の初期発光輝度は 1230 cd/m^2 で100日後の減衰率はわずか5.2%と少なく安定している。(d)は膜厚1μmの場合の特性で発光面の初期発光輝度は 1150 cd/m^2 で100日後の減衰率は9.2%と少しづつ大きくなっている。(e)は膜厚0.8μmの場合の特性で発光面の初期発光輝度は 1100 cd/m^2 で初期の防湿性効果は少し認められるが30日付近から特性劣化が始まっている、これは大気中のガスや水分の影響を完全に遮閉できないことがわかった。これら結果より熱可塑性高分子膜8の厚みは約1.0μm以上あることが望ましい。

【0022】(f)は本発明の防湿性処理を施していない比較例の試料で大気中に放置すると発光輝度の減衰率が著しく未発光部も一面に広がりさらに陰電極5と有機物質発光層4の界面剥離が起きた。このことは大気中のガスや水分の影響に起因するものと考えられる。

【0023】(実施例2)ITOの陽電極2から封止層6の形成までは実施例1と同様な製造方法で作製した素子を用い防湿性を有する熱可塑性高分子材料としてポリプロピレン5重量部を四塩化炭素100重量部に溶かした溶液にデップし5cm/毎秒のスピードで引き上げ、その後、自然乾燥で四塩化炭素を蒸発させ熱可塑性高分子膜8を形成した。このときのポリプロピレンの最少膜厚は約2μmであった。こうして得られた有機EL素子にあって、陽電極2と陰電極5の間に直流電圧10Vを印加したところ、緑色の発光が得られ発光面の初期発光輝度は 1200 cd/m^2 であった。この素子を大気中に放置し発光輝度特性の経時変化を調べた。その結果を図2の(g)に示す。(g)より100日後の発光輝度の減衰率はわずか7%でほぼ初期輝度特性値を確保できた。

【0024】(実施例3)ITOの陽電極2から封止層6の形成までは実施例1と同様な製造方法で作製した素子を用い防湿性を有する、熱可塑性高分子材料としてポリカーボネート10重量部、ポリ塩化ビニリデン5重量部を四塩化炭素100重量部に溶かした溶液にデップし10cm/毎秒のスピードで引き上げ、その後、自然乾燥で四塩化炭素を蒸発させ熱可塑性高分子膜8を形成した。このときの最少膜厚は約25μmであった。こうして得られた有機EL素子にあって、陽電極2と陰電極

7

5の間に直流電圧10Vを印加したところ、緑色の発光が得られ発光面の初期発光輝度は 1050 cd/m^2 であった。この素子を大気中に放置し発光輝度特性の経時変化を調べた。その結果を図2の(h)に示す。(h)より100日後の発光輝度の減衰率は7.5%と十分使用できる特性であった。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、透明性を有する基板と、前記基板の上に設けられた陽電極と、前記陽電極の上に設けられた有機物質発光層と、前記有機物質発光層の上に設けられた陰電極と、その陰電極を覆うように封止層を備え、前記陽電極の周辺側の部分と封止層を覆う防湿性を有する熱可塑性高分子膜を施したことによって、大気中のガスや水分の悪影響を防止する事ができ、発光輝度特性の経時劣化を大幅に改善することが可能になった。さらに熱可塑性高分子膜の形成方法としてデ IPPは作業が簡単で安定性に優れ大

8

型化も可能で製造時の歩留向上、製造コスト削減を大幅に改善する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の有機EL素子の代表的な構造を示す断面図

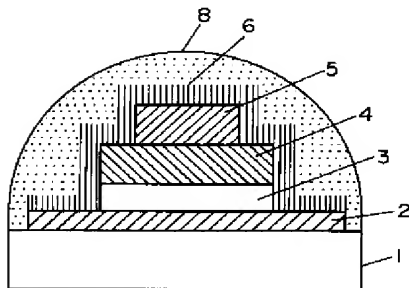
【図2】本発明の一実施例の放置試験における発光輝度特性の経時変化を示す特性図

【図3】従来例の有機EL素子の断面図

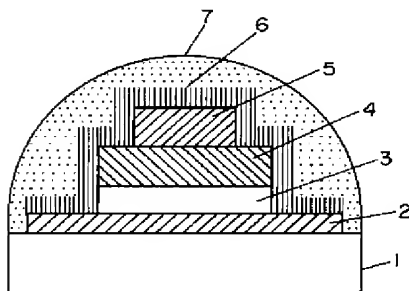
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽電極
- 3 有機物質ホール輸送層
- 4 有機物質発光層
- 5 陰電極
- 6 封止層
- 8 熱可塑性高分子膜

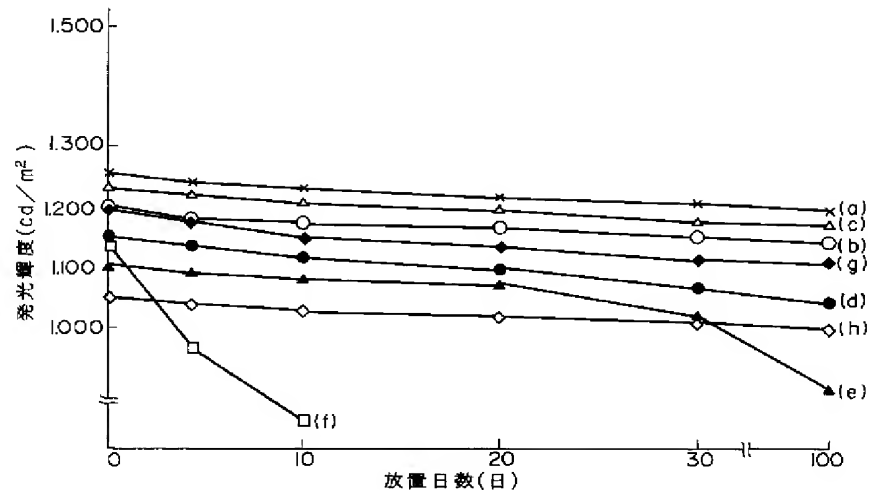
【図1】



【図3】



【図2】



PAT-NO: JP407282975A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07282975 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE
(EL) ELEMENT AND ITS
MANUFACTURE
PUBN-DATE: October 27, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IWANAGA, HIDEAKI	
HARA, SHINTARO	
SAKAGAMI, MEGUMI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP06075863
APPL-DATE: April 14, 1994

INT-CL (IPC): H05B033/04 , H05B033/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent ill influence of gas or moisture contained in the atmosphere by enclosing a part peripheral of the positive electrode and a sealing layer with a thermoplastic high-polymer

film having moisture-proofness.

CONSTITUTION: On a glass base board 1 having transparency, a positive electrode 2 is formed, on which an organic substance hole conveying layer 3 is provided. On the layer 3 an organic substance light emitting layer 4 is formed, and thereover a MgAg alloy film is formed which should serve as a negative electrode 5. In such a way as enclosing this negative electrode 5, SiO₂ is attached by the evaporating process to form a sealing layer 6. A thermoplastic high-polymer film 8 having moisture-proofness is formed in such a way as enclosing a part peripheral of the positive electrode 2 and also the sealing layer 6.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO